

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 06-298944

(43)Date of publication of application : 25.10.1994

---

(51)Int.Cl. C08G 81/02  
C08L101/00

---

(21)Application number : 06-046273 (71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>  
(22)Date of filing : 17.03.1994 (72)Inventor : SCOBBO JR JAMES JOSEPH  
STODDARD GREGORY J

---

## (30)Priority

Priority number : 93 33208 Priority date : 18.03.1993 Priority country : US  
93 66289 24.05.1993 US

---

## (54) ELASTOMERIC COMPOSITION AND PREPARATION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To suitably produce a copolymer compsn. which is in a novel physical state and is usable as an impact resistance improver for many kinds of thermoplastic polymers.

CONSTITUTION: This copolymer compsn., useful as an impact resistance improver, is prepd. by a process comprising a step for compounding, under reactive conditions, at least one functionalized addition polymer with an excess of at least one functionalized elastomer reactive therewith to give an elastomeric preblend; and a step for compounding, under reactive conditions, the preblend with a further amt. of at least one functionalized addition polymer reactive therewith. A carbamate-functional styrene-acrylonitrile copolymer is pref. as the addition polymer; and a maleic anhydride-grafted EPDM elastomer, as the elastomer.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3069487

[Date of registration] 19.05.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

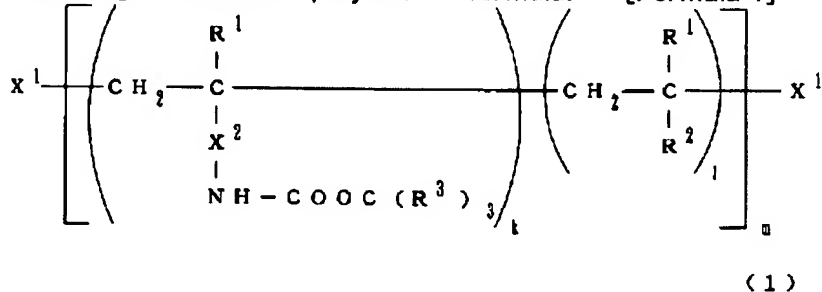
3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] following process: (1) -- the manufacturing method of the copolymer constituent which comes to contain; process which blends a kind of functionality addition polymer with it and the excessive amount of at least a kind of reactant functionality elastomer under reactant conditions at least, forms an elastomer reserve compound and blends; and (2) this elastomer reserve compound with this functionality elastomer and the amount of another of at least a kind of reactant functionality addition polymer under reactant conditions.

[Claim 2] this addition polymer -- formula: -- [Formula 1]



the inside of a formula, and every -- R1 is independent ---like -- hydrogen or C1-5 alkyl group -- desirable -- hydrogen or a methyl group -- it is --; -- every -- the ester group containing the aryl or the ARUKA reel radical; 1-20 piece carbon atom with which R2 contains one to 20 carbon atoms in independent -- for example, alkoxy group; acetoxy radical; containing an ester group; 1-20 piece carbon atom like methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxy carbonyl, and a butoxycarbonyl radical or a cyano group -- it is --; -- every -- R3 independent ---like -- alkyl -- It \*\*\*\*, although a C1-10 high drocarb radical like phenyl or a permutation phenyl group is expressed, and it is at least one R3. It shall be an alkyl group and is; X2. Degree type :



[Formula 2]



It is a \*\* machine.;k 1 It is the integer of about 1000 range.;l Or 0 or 1 thru/or about 4000 integer -- it is --; -- the number of the mutual arrays of a carbamate-functionality monomer

and a comonomer when k and l shall moreover be changed in independent for every unit, and m is 1 thru/or about 100 integer and l is 1 or an integer beyond it -- expressing --; -- and X1 a chain termination radical -- it is -- the approach according to claim 1 of being the carbamate-functionality polymer which it has.

[Claim 3] This functionality elastomer is ethylene and C 3-8. The approach according to claim 1 of being the copolymer of the nonconjugated diene containing a monoolefin and a carboxylic-acid radical.

[Claim 4] The approach according to claim 1 this functionality addition polymer is a styrene acrylonitrile copolymer, and this functionality elastomer is a maleic-anhydride-graft-ized EPDM elastomer.

[Claim 5] the approach according to claim 1 of being the styrene acrylonitrile copolymer with which this functionality addition polymer contains the structural unit guided from N-t-high drocarbiloxy-carbonyl-2-aminoethyl acrylate, t-alkyl [ of {1-methyl-1-[3-(1-methylethenyl) phenyl] ethyl} carbamic acid ], t-alkyl ester, or N-t-high drocarbiloxy-carbonyl-m, and p-vinylbenzyl amine.

[Claim 6] The approach according to claim 1 combination processing is melting combination processing.

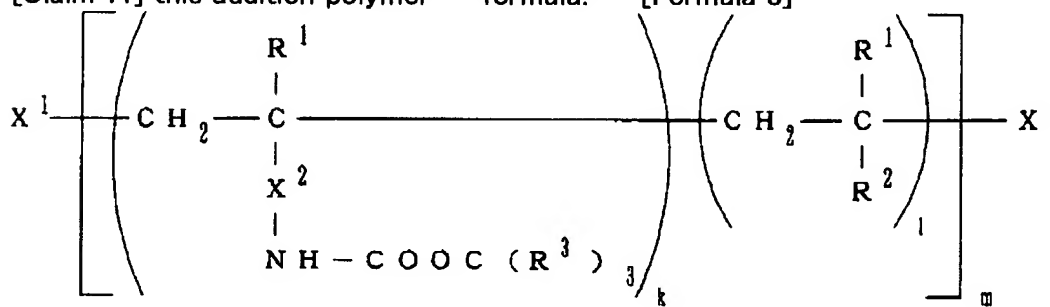
[Claim 7] The approach according to claim 6 the range of the weight ratio of the functionality elastomer pair functionality addition polymer in a process (1) is about two to 10:1.

[Claim 8] The approach according to claim 6 the range of the weight ratio of the functionality addition polymer pair reserve compound of the amount of another in a process (2) is about 0.3-2.0:1.

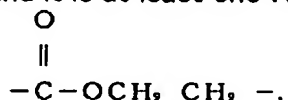
[Claim 9] The approach according to claim 6 of using the functionality addition polymer of the rate of giving the final-mass ratio of the range of about 0.5-1.5:1 into a product in a process (2).

[Claim 10] The copolymer constituent which is a constituent which consists of a continuous phase of an addition polymer which made the interior distribute the elastomer particle containing the addition polymer by which occlusion was carried out, and was manufactured by the approach of claim 1 of coming to stabilize this constituent by forming a copolymer between the addition polymers in this elastomer particle, this occlusion phase, and this continuous phase.

[Claim 11] this addition polymer -- formula: -- [Formula 3]



the inside of a formula, and every -- R1 is independent ---like -- hydrogen or C1-5 alkyl group -- desirable -- hydrogen or a methyl group -- it is --; -- every -- the ester group containing the aryl or the ARUKA reel radical; 1-20 piece carbon atom with which R2 contains one to 20 carbon atoms in independent -- for example, alkoxy group; acetoxyl radical; containing an ester group; 1-20 piece carbon atom like methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, and a butoxycarbonyl radical or a cyano group -- it is --; -- every -- R3 independent ---like -- alkyl -- It \*\*\*\*, although a C1-10 high drocarbiloxy radical like phenyl or a permutation phenyl group is expressed, and it is at least one R3. It shall be an alkyl group and is; X2. Degree type :



[Formula 4]



It is a \*\* machine.;k 1 It is the integer of about 1000 range.;l Or 0 or 1 thru/or about 4000 integer -- it is --; -- the number of the mutual arrays of a carbamate functionality monomer and a comonomer when k and l shall moreover be changed in independent for every unit, and;m is 1 thru/or about 100 integer and l is 1 or an integer beyond it -- expressing --; -- and X1 a chain termination radical -- it is -- constituent according to claim 10 which is the carbamate-functionality polymer which it has.

[Claim 12] This functionality elastomer is ethylene and C 3-8. Constituent according to claim 10 which is the copolymer of the nonconjugated diene containing a monoolefin and a carboxylic-acid radical.

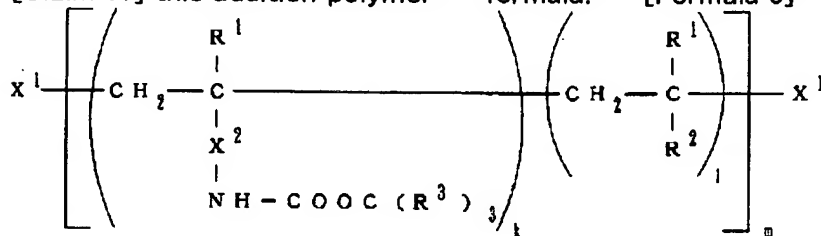
[Claim 13] The constituent according to claim 10 this whose functionality addition polymer is a styrene acrylonitrile copolymer and this whose functionality elastomer is a maleic-anhydride-graft-ized EPDM elastomer.

[Claim 14] the constituent according to claim 10 which is the styrene acrylonitrile copolymer with which this functionality addition polymer contains the structural unit guided from N-t-high drocarbilyl oxy-carbonyl-2-aminoethyl acrylate, t-alkyl [ of {1-methyl-1-[3-(1-methylethenyl) phenyl] ethyl} carbamic acid ], t-aralkyl ester, or N-t-high drocarbilyl oxy-carbonyl-m, and p-vinylbenzyl amine.

[Claim 15] The resin constituent which comes to contain a kind of thermoplastic polymer and the copolymer constituent of a shock-proof improvement effective dose according to claim 10 at least.

[Claim 16] The constituent according to claim 15 this whose thermoplastic polymer is a styrene acrylonitrile copolymer.

[Claim 17] this addition polymer -- formula: -- [Formula 5]



( 1 )

the inside of a formula, and every -- R1 is independent ---like -- hydrogen or C1-5 alkyl group -- desirable -- hydrogen or a methyl group -- it is --; -- every -- the ester group containing the aryl or the ARUKA reel radical;1-20 piece carbon atom with which R2 contains one to 20 carbon atoms in independent -- for example, alkoxy group; acetoxyl radical; containing an ester group;1-20 piece carbon atom like methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, and a butoxycarbonyl radical or a cyano group -- it is --; -- every -- R3 independent ---like -- alkyl -- It \*\*\*\*, although a C1-10 high drocarbilyl radical like phenyl or a permutation phenyl group is expressed, and it is at least one R3. It shall be an alkyl group and is;X2. Degree type :



[Formula 6]



It is a \*\* machine.;k 1 It is the integer of about 1000 range.;l Or 0 or 1 thru/or about 4000 integer -- it is --; -- the number of the mutual arrays of a carbamate-functionality monomer and a comonomer when k and l shall moreover be changed in independent for every unit, and;m is 1 thru/or about 100 integer and l is 1 or an integer beyond it -- expressing --; -- and X1 a chain termination radical -- it is -- constituent according to claim 15 which is the carbamate-functionality polymer which it has.

[Claim 18] This functionality elastomer is ethylene and C 3-8. Constituent according to claim 15 which is the copolymer of the nonconjugated diene containing a monoolefin and a carboxylic-acid radical.

[Claim 19] The constituent according to claim 15 this whose functionality addition polymer is a styrene acrylonitrile copolymer and this whose functionality elastomer is a maleic-anhydride-graft-ized EPDM elastomer.

[Claim 20] the constituent according to claim 15 which is the styrene acrylonitrile copolymer with which this functionality addition polymer contains the structural unit guided from N-t-high drocarbiloxy-carbonyl-2-aminoethyl acrylate, t-alkyl [ of {1-methyl-1-[3-(1-methylethenyl) phenyl] ethyl} carbamic acid ], t-aralkyl ester, or N-t-high drocarbiloxy-carbonyl-m, and p-vinylbenzyl amine.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a thermoplastic constituent. Especially this invention relates to manufacture of the copolymer constituent of the new physical gestalt which can be used as a wide range shock-proof amelioration agent for thermoplastic polymers.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to raise the impact strength of a thermoplastic polymer, blending a shock-proof elastomer-like amelioration agent with this polymer is known from before. There are various things in the polymer with which a \*\*\*\*\* shock resistance amelioration agent is blended. The example of a \*\*\*\*\* polymer includes an olefin polymer, a styrene acrylonitrile copolymer, a polycarbonate, and polyphenylene ether.

[0003] The elastomer-like shock resistance amelioration agent of various molds is used combining the \*\*\*\*\* polymer. Those classes are related to the class of polymer which should mainly denaturalize. For example, a styrene acrylonitrile copolymer (henceforth a "SAN copolymer" depending on the case) is often ethylene and C 3-8. It denaturalizes with a monoolefin and the elastomer-like copolymer of nonconjugated diene. In many cases, it is C 3-8. A monoolefin is a propylene and these elastomers are called the "EPDM elastomer." The suitable shock-proof amelioration agent for polycarbonates includes a styrene-alkyl (meta) acrylate copolymer. About a block copolymer with conjugated diene like [ polyphenylene ether ] styrene, a butadiene, or an isoprene, it is high impact polystyrene. -- It can be used like -- which consists of a continuous phase of the polystyrene which contains the polybutadiene particle containing the polystyrene by which occlusion was carried out in the state of distribution.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In recent years, a functionality (functionalized) polymer compound is becoming still more important by the ordinary state by the reason for giving the path which manufactures the matter compatibility-ized from the polymer of immiscible nature, for example, polyphenylene ether -- a polyamide and a line -- although it is immiscible nature if polyester is not the case where the latter is very little and exists, the polyphenylene ether containing the amine of a polyamide, a carboxy end group or the carboxy end group of polyester, and the functional group that is reactivity forms them and a copolymer, and this copolymer is effective as a compatibilizer in a compound with polyphenylene ether, a polyamide, or polyester.

[0005] Similarly, the manufacturing method of a carbamate-functionality SAN copolymer and a \*\*\*\*\* copolymer emitting a carbon dioxide and an olefin on the occasion of heating, and forming an amine-functionality copolymer is indicated by the United States patent application 08th of these people itself / No. 033 or 208. This amine-functionality copolymer can form the copolymer in which it reacts to with acid - or an acid derivative-functionality EPDM elastomer, and styrene, acrylonitrile, and the very high compatibility of EPDM are shown, and its \*\*\*\*\* copolymer is useful as a shock-proof amelioration agent for SAN copolymers.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention is a compound in which the high compatibility of a functionality addition polymer and a functionality elastomer is shown, and is based on discovery of the manufacturing method of the compound of the gestalt which contains the elastomer particle which contains the addition polymer (occluded) by which occlusion was carried out at a substantial rate in the state of distribution. Furthermore, it is based on the knowledge that this invention is remarkable as a shock-proof amelioration agent [ as opposed to / generally / a thermoplastic polymer in a \*\*\*\*\* compound ], and effective. When using it for a \*\*\*\*\* application, these compounds give high impact strength more nearly substantially than a shock-proof amelioration agent without the addition polymer by which occlusion was often carried out into the elastomer phase to this thermoplastic polymer.

[0007] according to one gestalt of this invention -- following process: (1) -- at least a kind of functionality addition polymer under reactant conditions It blends with the excessive amount of at least a kind of functionality elastomer of it and reactivity, and an elastomer reserve compound is formed.; and (2) this elastomer reserve compound under reactant conditions ; blended with the amount of another of at least a kind of functionality addition polymer of this functionality elastomer and reactivity -- the manufacturing method of the copolymer constituent which comes to contain a process is offered.

[0008]

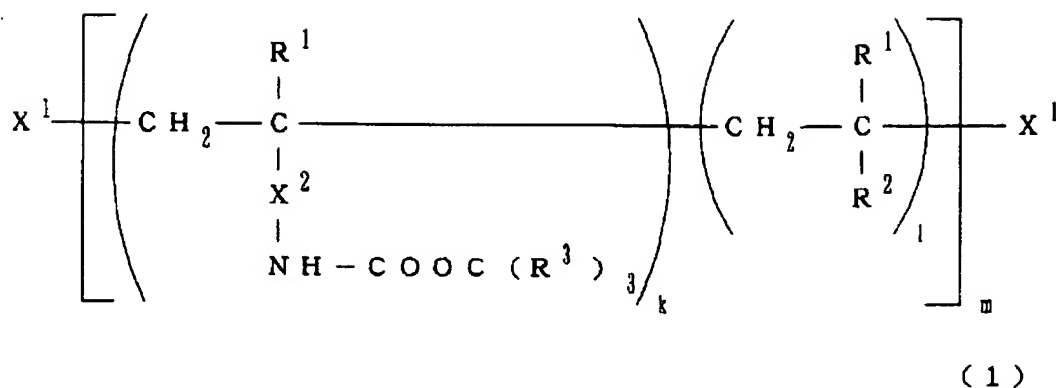
[Example] The elastomer which can use for functionality, being given in this invention includes the copolymer containing the unit guided from conjugated diene like a butadiene, an isoprene, and a chloroprene. Furthermore, the ester of unsaturated carboxylic acid like for example, alkyl (meta) acrylate, for example, an alkenyl aromatic compound like styrene, and ethylene and C 3-8 The unit guided from other monomers which include a monoolefin, for example, an olefin like a propylene, may also exist. 5-ethylidene-2-norbornene, 1, and 4-hexadiene and nonconjugated diene like a dicyclopentadiene can be used combining these. lower than an EPDM elastomer, especially about 0 degree C -- desirable -- about -- especially an EPDM elastomer with a glass transition temperature lower than -20 degrees C is suitable.

[0009] The functionality addition polymer used according to this invention may be guided from a wide range monomer. Unsaturated alcohol [ like allyl alcohol and vinyl acetate ] whose \*\*\*\*\* monomer is, and its ester; An acrylic acid, A methacrylic acid, a maleic acid, ethyl acrylate, methyl methacrylate, A maleic anhydride, acrylamide, Methacrylamide And a partial saturation acid like acrylonitrile and those functionality derivative; -- vinyl cyclic-compound; like styrene -- partial saturation ether; like the methyl vinyl ether -- partial saturation ketone; like a methyl vinyl ketone -- partial saturation aliphatic hydrocarbon; like ethylene and a propylene -- and a vinyl chloride And partial saturation alkyl halide like a vinylidene chloride is included. A SAN copolymer is often desirable.

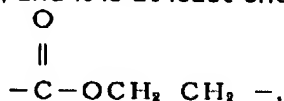
[0010] Functionality must be given to both an addition polymer and an elastomer for the activity in this invention. the acidic group which copolymerization of the elastomer was generally carried out, or was graft-ized -- carboxylic-acid radicals or those functionality derivatives are contained preferably. These are the acids for example, on an addition polymer. - They are the carboxylic-acid radical guided from a reactant functional group, the acrylic acid which can react, a methacrylic acid, or a maleic anhydride, or its functionality derivative. In many cases, a desirable functionality elastomer is an EPDM elastomer which graft-ized the maleic anhydride. However, about the functional group on an elastomer, this invention is [ functional group / on that it is acid-reactivity and an addition polymer ] just going to mean that it is acidity. the acid-reactivity radical on an addition polymer -- typical -- an amine radical -- or it is a protection amine radical (for example, carbamate radical) preferably.

[0011] As the carbamate-functionality addition polymer which can be used in the approach of this invention, and a copolymer, it is formula: [0012].

[Formula 7]



[0013] the inside of a formula, and every -- R1 is independent ---like -- hydrogen or C1-5 alkyl group -- desirable -- hydrogen or a methyl group -- it is --; -- every -- the ester group containing the aryl or the ARUKA reel radical; 1-20 piece carbon atom with which R2 contains one to 20 carbon atoms in independent -- for example, alkoxy group; acetoxy radical; containing an ester group; 1-20 piece carbon atom like methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxy carbonyl, and a butoxycarbonyl radical or a cyano group -- it is --; -- every -- R3 independent ---like -- alkyl -- It \*\*\*\*, although a C1-10 high drocarbil radical like phenyl or a permutation phenyl group is expressed, and it is at least one R3. It shall be an alkyl group and is; X2. Degree type :



[0014]  
[Formula 8]



[0015] It is a \*\* machine.; k 1 It is the integer of about 1000 range.; l Or 0 or 1 thru/or about 4000 integer -- it is --; -- the number of the mutual arrays of a carbamate-functionality monomer and a comonomer when k and l shall moreover be changed in independent for every unit, and; m is 1 thru/or about 100 integer and l is 1 or an integer beyond it -- expressing --; -- and X1 hydrogen, alkyl, alkoxy \*\* aryl, an acyloxy, or a chain termination radical like an alkylthio group -- it is -- what it has is mentioned.

[0016] More preferably, l is 1 or an integer beyond it, and an addition polymer is a copolymer whose R2 is aryl, an ARUKA reel, and/or a cyano group. It is R2 further more preferably. It is phenyl or a cyano group and the k bivalence unit is N-t-high drocarbiloxy-carbonyl-2-aminoethyl acrylate, t-alkyl of [1-methyl-1-[3-(1-methylethenyl) phenyl] ethyl] carbamic acid, t-aralkyl ester, or N-t-high drocarbiloxy-carbonyl. -- It is guided from m and p-vinylbenzyl amine. But k bivalence unit is 1 and 1-dimethyl ethyl ester or N-t-butoxycarbonyl of N-t-butoxycarbonyl-2-aminoethyl acrylate and [1-methyl-1-[3-(1-methylethenyl) phenyl] ethyl] carbamic acid preferably. -- It is guided from m and p-vinylbenzyl amine.

[0017] The carbamate-functionality vinyl monomer suitable for manufacture of an addition polymer and a copolymer can be manufactured by various approaches. These are explained by the reaction with the chlorination (meta) acryloyl following formation of the carbamate by the reaction of an isocyanato-permutation vinyl monomer and 3rd class 1 RUKORU, and the reaction of an amine-permutation vinyl monomer and JI (t-alkyl dicarbonate), manufacture of the



intermediate field by the reaction of amino alkanol and G (t-alkyl dicarbonate), and it. A desirable carbamate-functionality vinyl monomer is N-t-alkoxy carbonyl-2-aminoethyl acrylate, t-alkyl of [1-methyl-1-[3-(1-methylethenyl) phenyl] ethyl] carbamic acid or t-alkyl ester, and N-t-high drocarbilyl oxy-carbonyl. - m and p-vinylbenzyl amine is included.

[0018] if each polymer usually has few rates of the functionality structural unit in a functionality addition polymer and an elastomer -- about 0.5-mol % -- it is about 0.5 - 5.0-mol % preferably. The following example illustrates manufacture of a useful carbamate-functionality addition polymer to the approach of this invention.

the second solution which comes to contain the solution which comes to contain example 1:2-amino ethanol (183g; 3.00 mols) and a tetrahydrofuran (THF, 1l.), di-t-butylidicarbonate (652g; 2.98 mols), and THF (1l.) -- a room temperature -- and pump feeding was carried out into the 3 neck flask with a capacity of 5l. which contains THF (2l.) at uniform velocity (a part for about 5.6ml/). Generating of gas was accepted over 3 hours, and temperature rose from 24 degrees C to 64 degrees C. Subsequently, this reaction mixture was condensed on the rotating type evaporator, and the vacuum drying was carried out by the 150mm torr for 1 hour. Light yellow oily matter was obtained. For the object of identification, the flash chromatography using 5:1 solutions of hexane pair diethylether refined the sample of this oily matter on the silica of 230 - 400 meshes. This refined oil was identified as N-t-butoxycarbonyl-2-aminoethanol by 1 H and 13C nuclear-magnetic-resonance (NMR) analysis of a spectrum.

[0019] Crude N-t-butoxycarbonyl-2-aminoethanol (633g) was diluted with THF (1l.). Similarly, chlorination acryloyl (315g; 3.48 mols) was added to THF which is sufficient for forming a 1l. solution. Pump feeding of these two solutions was carried out to \*\*\*\* at uniform velocity for 2.5 hours into the 3 neck flask with a capacity [ containing THF (1.5l.) and a pyridine (275g; 3.48 mols) ] of 5l. It generated heat over 2.5 hours, and subsequently cooled, and this reaction mixture was condensed on the rotating type evaporator. Recrystallization refined the obtained crude yellow crystal-like matter at 0 degree C using the hexane of 5:1 ratios, and the solution of diethylether, and the white crystal-like solid-state (melting point: 54 to 56 degree C) was obtained. N-t-butoxycarbonyl-2-aminoethyl acrylate was obtained so that the flash chromatography using 10:1 solutions of the silica of 230 - 400 meshes and hexane pair diethylether might refine and it might be similarly shown by 1 H and 13 C-NMR analysis of a spectrum.

[0020] Styrene (800ml; 6.93 mols), acrylonitrile (300ml; 4.56 mols), N-t-butoxycarbonyl-2-aminoethyl acrylate (24.9g;115 millimol), azobisisobutironitoriru (3.83g;23.3 millimol), and a methyl ethyl ketone (1.5l.) were inserted in the 3 neck round bottom flask with an equipped with the condensator, the mechanical agitation machine, and the thermometer capacity of 5l. This mixture was purged for 5 minutes with nitrogen, and, subsequently it agitated at 70 degrees C for 24 hours. The viscous solution obtained was cooled and it was made to precipitate under mechanical agitation in a methanol. The polymer was isolated by filtration, and the methanol washed, and it dried at 60 degrees C all over the vacuum furnace for 48 hours. The carbamate-functionality addition copolymer (795g) was obtained with 80% of isolation yield so that it might be shown by infrared-spectrum analysis and 13 C-NMR analysis of a spectrum.

[0021] The matter which carries out extrusion processing of this copolymer at 230 degrees C, and does not discover the resonance of t-butyl any longer with 13 C-NMR spectrum was obtained. Moreover, the peak of the carbamate carbonyl in an infrared spectrum disappeared intrinsically. High temperature has proved [ results / these / that were checked by thermogravimetric analysis / mass spectrum analysis / observation ] that the amine functional group by which decomposed the carbamate functional group, and probably emitted the \*\* isobutylene and the carbon dioxide, and deprotection was carried out into the polymer remains.

[0022] Example 2: Distilled water (1000g), a ferrous sulfate and 7 hydrate (50mg;0.179 millimol), and the sulfuric acid (two drops; pHreaction=3.5-4.5) were inserted in the reaction flask with a bushing insulator with a capacity of 3l. The styrene solution was manufactured by mixing the N-t-butoxycarbonyl-2-aminoethyl acrylate (26.1g;121 millimol) manufactured in styrene (98%; 763.6g; 7.33 mols), t-dodecyl mercaptan (3.94g;19.5 millimol), and said example 1. This styrene solution (746.2g), acrylonitrile (4.55 mols; 241.4g), Sodium formaldehyde sulfoxylate (5.0g in 8g;

total pump feeding rate in 120.0g of water solutions / 10 minutes), Sodium dodecylbenzene sulfonate (16g in 3.0g; total pump feeding rate in 630g of water solutions / 10 minutes), and tert butylhydroperoxide (90%;69.9 millimol; 5.0g in 10.0g; total pump feeding rate in 120.0g of water solutions / 10 minutes) -- separate supply -- it added as \*\*\*\* through the conduit for 150 minutes. The temperature inside this reaction flask rose from 15 degrees C to 45 degrees C between the reaction time for 150 minutes. The latex polymer with the grain size (by NIKOMPU (Nicomp) 370 light scattering, they are  $D_v = 564\text{nm}$  and  $D_n = 379\text{nm}$ ) of 380nm generated.

[0023] Subsequently, the contents of this reactor were poured in into the beaker made from stainless steel containing a calcium chloride (30g) and distilled water (2000l.). The coagulum obtained was filtered according to centrifugal separation, and it dried at 60 degrees C all over the vacuum furnace for 48 hours. This dry substance was ground to powder using the polymer grinder, and it re-dried at 40 degrees C all over the vacuum furnace for 10 hours, and the carbamate-functionality addition polymer was obtained. the butoxy carbamate functional group bore and remained on polymerization conditions -- the Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy about a cast film -- and it was checked by 13 C-NMR analysis of a spectrum.

[0024] Example 3: alpha and alpha-dimethyl-m-isopropenyl benzyl isocyanato (1083g; 5.38 mols), a hexane (6l.), and t-butyl alcohol (398.8g; 5.38 mols) were inserted in in the 3 neck round bottom flask with an equipped with a mechanical agitation machine, a condensator, and nitrogen installation tubing capacity of 10l. Potassium t-butoxide (18.0g;160 millimol) was added small quantity every, agitating this mixture at a room temperature. Reaction temperature rose to 50 degrees C during this addition. The reaction was completed within 1 hour. This reaction mixture was washed with water (5l.), and the organic substance was separated from the aqueous layer after that. It dried on magnesium sulfate, and these organic substance was filtered, and evaporation processing was carried out, and the yellowish brown semisolid was obtained. When it recrystallized [ hexane ], 1 of pure {1-methyl-1-[3-(1-methylethenyl phenyl) ethyl] carbamic acid and 1-dimethyl ethyl ester (81% of 1193g; isolation yield) were substantially obtained so that it might be shown by 1 H and 13 C-NMR analysis of a spectrum.

[0025] 2800ml of water and a PORIPI nil pyrrolidone (PVP;2.30g) were inserted in the mechanical agitation machine, the condensator, and the flask with an equipped with the temperature probe capacity of 5l. This solution was agitated and 1 of \*\*\*\*, styrene (746ml; 6.51 mols), acrylonitrile (370ml; 7.18 mols), t-dodecyl mercaptan (4.18g;20.7 millimol), azobisisobutironitoriru (1.30g;7.92 millimol), and {1-methyl-1-[3-(1-methylethenyl) phenyl] ethyl} carbamic acid and 1-dimethyl ethyl ester (37.18g; 0.135 mols) were added. This mixture was agitated violently (500rpm), and it heated at 73 degrees C. The reaction mixture was cooled to the room temperature 5 hours after, continuing churning. The suspended solid to produce was filtered according to centrifugal separation, and the methanol fully washed the solid. The bead obtained was dried at 60 degrees C all over the vacuum furnace for 24 hours, and the carbamate-functionality addition polymer (86% of 947g; yield) was obtained. Existence of a carbamate functional group was checked by the FTIR analysis of a spectrum.

[0026] Example 4: Chlorination vinylbenzyl (100g;655 millimol), dimethylformamide (500ml), and sodium azide (42.6g;655 millimol) were inserted in the round bottom flask with a capacity of 1l. This mixture was agitated at the room temperature for 24 hours. Diethylether (500ml) was added and mixture was extracted with water (300ml). This organic layer was re-extracted with water (300ml). It coalesced and the ether (500ml) extracted the aqueous layer. It coalesced and the organic layer was dried on magnesium sulfate, it filtered and the light yellow oily matter (105g; yield : about 100%) which carried out evaporation processing and was identified vinylbenzyl azide was obtained.

[0027] Lithium hydride aluminum (28.6g;754 millimol) and the ether (2400ml) were inserted in the 3 neck round bottom flask with an equipped with the mechanical agitation machine, the condensator, and the addition funnel capacity of 5l. The solution of the vinylbenzyl azide (79.2g;498 millimol) in the ether (300ml) was dropped agitating this mixture at a room temperature. Moderate reflux was held after few induction periods. It acted as the monitor of the reaction with thin-layer chromatography (ether: hexane =1:1). The reaction was ended about 4 hours after. Water (150ml) was added carefully and, subsequently 1M sodium hydroxide (300ml)

was added. This mixture was separated and the ether (500ml) extracted the aqueous layer twice. The organic layer which coalesced dried on magnesium sulfate, filtered and obtained the light yellow oily matter (46.2g; yield : 70%) which carried out evaporation processing and was identified the mixture of m- and p-vinylbenzyl amine.

[0028] Into the 3 neck flask with a capacity [ containing THF (400ml) ] of 5l., it is a room temperature and pump feeding of the solution of the vinylbenzyl amine mixture (46.2g;347 millimol) in THF (200ml) and the second solution of the di-t-butylidicarbonate (75.7g;347 millimol) in THF (200ml) was carried out at uniform velocity (a part for about 1.0ml/). Generating of gas was accepted for 3 hours. The reaction mixture was condensed on the rotating type evaporator, and, subsequently the vacuum drying was carried out by the 150mm torr for 1 hour. Column-chromatography processing of the viscous matter obtained is carried out on a silica (230 - 400 meshes), using a hexane as an eluent, and it is N-t-butoxycarbonyl. - The light yellow oily matter (62.7g; isolation yield: 77%) identified m and p-vinyl-benzylamine was obtained.

[0029] N-t-butoxycarbonyl manufactured like styrene (800ml; 6.98 mols) acrylonitrile (300ml; 4.56 mols) and the above-mentioned to the condenser, the mechanical agitation machine, and the 3 neck round bottom flask with an equipped with the thermometer capacity of 5l. - m, p-vinylbenzyl amine (26.92g;115 millimol), azobisisobutyronitrile (3.83g;23.3 millimol), and a methyl ethyl ketone (MEK;1.5 l.) were added. This mixture was purged for 5 minutes with nitrogen, and, subsequently it agitated at 70 degrees C for 24 hours. It was made to precipitate in a methanol, cooling the viscous solution obtained and agitating mechanically. The carbamate-functionality addition polymer (checked by <sup>13</sup>C-NMR and the FTIR analysis of a spectrum) obtained was isolated by filtration, and the methanol washed, and it dried at 60 degrees C all over the vacuum furnace for 48 hours (761g; isolation yield: 76%).

[0030] In the first process of the approach of this invention, i.e., a process, (1), a functionality addition polymer is blended with the excessive amount of a functionality elastomer under a reaction condition. Typically, the range of the weight ratio of the functionality elastomer pair functionality addition polymer in this process is about two to 10:1. Combination can be performed in the state of a solution condition or melting on the conditions that it is sufficiently high for combination temperature promoting the reaction of a functionality addition polymer and a functionality elastomer. Typically, generally the range of about 170 to 350 degree C and melting combination [ in / preferably / the temperature of the range of about 200 to 260 degree C ] are desirable. A typical melting combination technique includes the continuous extrusion which leads the batch reaction and one shaft, or twin screw extruder in the Helicon (Helicone) reactor or a Brabender (Brabender) melting mixer.

[0031] During combination processing actuation, when a carbamate radical exists, they give an amine-permutation addition polymer with clearance of the 3rd class olefin and a carbon dioxide in response to a pyrolysis. Subsequently this polymer reacts with a functionality elastomer, forms a copolymer molecule, and promotes formation of the elastomer-like reserve compound which this shows the high compatibility which comes to contain the granule child by whom this addition polymer was compatibility-ized in the elastomer continuous phase. In the case of the addition polymer and elastomer by which functionality was carried out with other molds, a corresponding reaction (parallel) occurs.

[0032] This reserve compound is blended with the amount of another of at least a kind of functionality addition polymer of this functionality elastomer and reactivity in the second process (2), i.e., a process. Although the addition polymer used at this process is the same addition polymer as what was usually used in the process (1), it is also within the limits of this invention to use another functionality addition polymer.

[0033] The combination conditions in a process (2) may be the things of the same as that of the combination conditions in a process (1), or resemblance. Preferably, second extrusion processing is performed. However, it is also within the limits of this invention to introduce the additional part of a functionality addition polymer into the inlet port located in the lower stream of a river of the same extruder as what was used for manufacture of a reserve compound. Generally the weight ratio of the functionality addition polymer pair reserve compound of the amount of another in a process (2) is about 0.3-2.0:1. Preferably, the range of about 0.5-1.5:1 and the functionality

addition polymer of a rate which gives the final-mass ratio of about 1:1 more preferably are used into a product.

[0034] It was admitted that the addition polymer with which phase inversion was caused and the second compounding operation was newly added by it became a continuous phase. The elastomer particle in a reserve compound serves as a dispersed phase, and it contains the particle to which occlusion of the addition polymer introduced in the process (1) was carried out. This complex structure was checked by transmission electron microscope measurement. Generation of the copolymer of the amount of another also occurs and the result also gives the constituent of compatibility to altitude.

[0035] Therefore, another gestalt of this invention is a constituent which consists of a continuous phase of an addition polymer which made the interior distribute the elastomer particle containing the addition polymer by which occlusion was carried out, and this constituent is in the copolymer constituent manufactured by the above-mentioned approach which it comes to stabilize by forming a copolymer between the addition polymers in this elastomer particle, this occlusion phase, and this continuous phase.

[0036] The copolymer constituent of this invention is useful as a shock-proof amelioration agent for thermoplastic copolymers like SAN. Therefore, another gestalt of this invention is a resin constituent which comes to contain a kind of thermoplastic polymer and this copolymer constituent of a shock-proof amelioration effective dose at least. This thermoplastic polymer is an addition polymer to which the same functionality as what is used as described above is not given typically.

[0037] For example, this copolymer constituent can be blended dryly with a thermoplastic polymer, and the resin constituent of this invention can be formed by extruding the mixture obtained at the temperature of the range of about 170 to 290 degree C. Typically, the rate of this copolymer constituent in this resin constituent is about 30 to 50 % of the weight preferably about ten to 70% of the weight. When the SAN-EPDM copolymer constituent of this invention was blended into SAN in this format and it compares [ or ] with the compound containing a SAN-EPDM copolymer without SAN by which occlusion was carried out in comparison with a simple corresponding compound, the Pori (acrylonitrile-EPDM-styrene) (AES) compound with the improved physical property is obtained.

[0038] Next, an example illustrates this invention. Unless it is shown especially, all sections and percents are based on weight.

Example 5-6: The used EPDM matter was 90% of copolymers of 71% of ethylene units currently sold as 10% of low density polyethylene, and a brand name "EPUSHIN (Epsyn) 801", 24.5% of propylene units, and 4.5% of 5-ethylidene-2-norbornene units. \*\*\*\* combination during 30 minutes of the 1000g was carried out with a pulverizing maleic anhydride (20g) and dicumyl peroxide (1g). Well DINGU en JINIAZU set to 400rpm in this mixture (Welding Engineers) It extruded at the temperature of the range of 120 to 205 degree C on 20mm twin screw extruder. The ingredient speed of supply was gradually increased so that the maximum throughput which gives reading of 9A torque might be attained. It was under water bath, and this extrusion object was cooled, and it cut on the pellet. These pellets were dried at 60 degrees C all over the vacuum furnace for 24 hours. the analysis by the FTIR analysis of a spectrum which uses a succinic anhydride / EPDM mixture in order to form a measuring curve -- the moiety of a maleic anhydride -- extrusion -- having existed in the inside of the body was shown. As a result of carrying out multistage precipitate and carrying out the Fourier transform infrared spectrophotometry of EPDM-MA subsequently into a methanol from heat toluene, it became clear that 95% or more of the maleic anhydride was chemically combined with EPDM.

[0039] \*\*\*\* combination of the 20 sections each of the carbamate-functionality addition polymer of examples 1 and 3 was carried out with the maleic-anhydride-graft-ized EPDM rubber 80 section, and it extruded at 232 degrees C. It was under water bath, the reserve compound extrusion object acquired was cooled, and it formed and dried on the pellet. Another compound was manufactured from each reserve compound 62.5 section and the carbamate-functionality addition polymer 37.5 corresponding section, and it extruded by the same approach.

[0040] These products were examined by transmission electron microscope analysis. These have

a SAN continuous phase and the EPDM domain (domains) distributed in it, and it was admitted that this EPDM domain had the structure which comes to contain SAN to which occlusion of the substantial rate was carried out further.

Example 7-8: The mixture of the SAN50 section including 72% of styrene units and 28% of acrylonitrile units which may come to hand commercially, and the copolymer 50 section of the example 5-6 as a shock-proof amelioration agent was extruded under the extrusion conditions of an example 5. As compared with the example of contrast which used the same shock-proof amelioration agent as the product of an example 5, it is shown in degree table except having performed combination processing for the presentation and physical property of a compound to write and which were extruded at the single process.

[0041]

Shock resistance Izod with a notch An example An amelioration agent Impact strength, a joule /m Elongation, % 7 5 529 19.0 8 6 384 18.4 The example of contrast Example of contrast 176 From the comparison with 16.5 examples 7 and the example of contrast, it is admitted clearly that the constituent of this invention has high impact strength more nearly substantially than the constituent which manufactured the shock-proof amelioration agent by single combination actuation. although the numeric value of elongation can carry out a \*\*\*\* even match -- the direction of the constituent of this invention -- \*\*\*\* -- a high value is shown.

[0042] If the above is summarized, in this invention, a copolymer constituent useful as a shock-proof amelioration agent will blend a kind of functionality addition polymer with it and the excessive amount of at least a kind of reactant functionality elastomer under reactant conditions at least, will form a reserve compound, and will be manufactured after that by blending this reserve compound with the amount of another of a kind of functionality addition polymer at least under reactant conditions. Desirable addition polymers and elastomers are a carbamate-functionality styrene acrylonitrile copolymer and a maleic-anhydride-graft-ized EPDM elastomer, respectively. The product of this two-step combination processing actuation is a constituent which contains the elastomer particle distributed an addition polymer continuous phase and in it, and moreover comes to contain the addition polymer with which occlusion of this elastomer particle was carried out. This constituent is stabilized by forming a copolymer between this elastomer particle and this addition polymer.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law

[Category partition] The 3rd partition of the 3rd category

[Publication date] April 6, Heisei 11 (1999)

[Publication No.] Publication number 6-298944

[Date of Publication] October 25, Heisei 6 (1994)

[Annual volume number] Open patent official report 6-2990

[Application number] Japanese Patent Application No. 6-46273

[International Patent Classification (6th Edition)]

C08G 81/02      NUV  
C08L 101/00    LSY

[F]

C08G 81/02      NUV  
C08L 101/00    LSY

[Procedure amendment]

[Filing Date] October 13, Heisei 9

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] The following component (A) and (B) :

(A) at least one kind of thermoplastic polymer -- and

(B) The following process (1) and (2) :

(1) process; which blends at least one kind of functionality addition polymer with this addition polymer and the excessive amount of at least one kind of reactant functionality elastomer under reactant conditions, and forms an elastomer reserve compound -- and

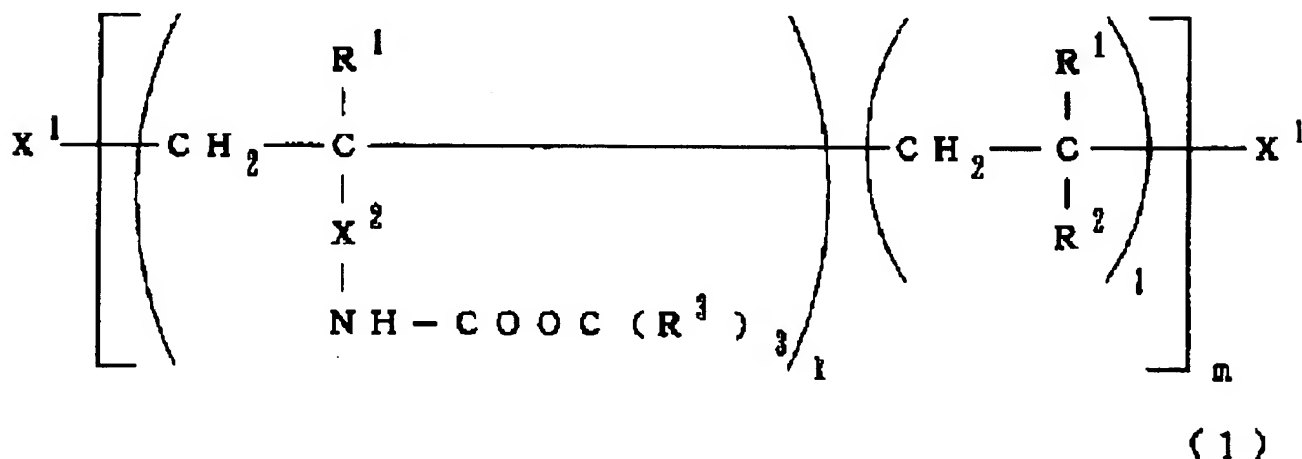
(2) It is the copolymer constituent manufactured by the approach of coming to contain the process which blends the above-mentioned elastomer reserve compound with this functionality elastomer and the amount of additions of at least one kind of reactant functionality addition polymer under reactant conditions. The resin constituent which comes to contain the copolymer constituent which consists of a continuous phase of the addition polymer which the elastomer particle containing the addition polymer by which occlusion was carried out distributed, and the copolymer formation between the addition polymers in the above-mentioned elastomer particle, the above-mentioned occlusion phase, and a continuous phase comes to stabilize.

[Claim 2] Ethylene and C 3-8 in which said thermoplastic polymer is a styrene acrylonitrile

copolymer, and said functionality elastomer contains a carboxylic-acid radical Resin constituent according to claim 1 said whose functionality addition polymer it is the copolymer of a monoolefin and nonconjugated diene, and is a styrene acrylonitrile copolymer.

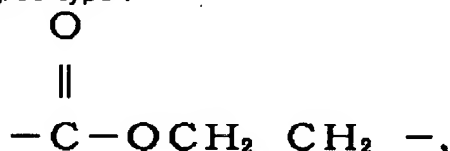
[Claim 3] Said addition polymer is a degree type. :

[Formula 1]



(Inside of a formula)

every -- R1 independent -- hydrogen or C 1-5 an alkyl group -- desirable -- hydrogen or a methyl group -- it is --; -- every -- R2 the ester group containing the aryl or the ARUKA reel radical; 1-20 piece carbon atom which contains one to 20 carbon atoms independently -- for example, alkoxy group; acetoxy radical; containing an ester group; 1-20 piece carbon atom like methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxy carbonyl, and a butoxycarbonyl radical or a cyano group -- it is --; -- every -- R3 independent -- alkyl -- Although a C1-10 high drocarb radical like phenyl or a permutation phenyl group is expressed, it is at least one R3. It shall be an alkyl group and is; X2. Degree type :



[Formula 2]



It is a \*\* machine.; k 1 It is the integer of about 1000 range.; l Or 0 or 1 thru/or about 4000 integer -- it is --; -- the number of the mutual arrays of a carbamate-functionality monomer and a comonomer when k and l shall moreover be independently changed for every unit, and; m is 1 thru/or about 100 integer and l is 1 or an integer beyond it -- expressing --; -- and X1 Resin constituent according to claim 1 which is the carbamate-functionality polymer of being a chain termination radical.

[Claim 4] the resin constituent according to claim 1 which is the styrene acrylonitrile copolymer with which said functionality addition polymer contains the structural unit guided from t-alkyl [ of N -t-high drocarbiloxy-carbonyl-2-aminoethyl acrylate and (1-methyl-1-[3-(1-methylethenyl) phenyl] ethyl) carbamic acid ], t-alkyl ester, or N-t-high drocarbiloxy-carbonyl-m, and p-vinylbenzyl amine.

[Claim 5] The resin constituent according to claim 1 whose weight ratio of the functionality addition polymer of the amount of additions and a reserve compound in said process (2) the range of the weight ratio of a functionality elastomer and a functionality addition polymer in said process (1) is about two to 10:1, and is about 0.3-2.0:1.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-298944

(43) 公開日 平成6年(1994)10月25日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 G 81/02	N U V	8416 - 4 J		
C O 8 L 101/00	L S Y	7242 - 4 J		

審査請求 未請求 発明の数 20 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-46273	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1番
(22) 出願日	平成6年(1994)3月17日	(72) 発明者	ジェームス・ジョセフ・スコッポ、ジュニア アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ギルダ ーランド、ウインディング・ブルック・ド ライブ、エービーティー・2ジェイ、5番
(31) 優先権主張番号	033208	(74) 代理人	弁理士 生沼 徳二
(32) 優先日	1993年3月18日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	066289		
(32) 優先日	1993年5月24日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エラストマー性配合物及びその製造法

(57) 【要約】

【目的】 広範囲の熱可塑性重合体用の耐衝撃性改良剤として使用し得る新規な物理的形態の共重合体組成物を、好適に製造する。

【構成】 少なくとも一種の官能性付加重合体を、反応性条件下で、それと反応性の少なくとも一種の官能性エラストマーの過剰量と配合してエラストマー予備配合物を形成する段階と；該エラストマー予備配合物を、反応性条件下で、該官能性エラストマーと反応性の少なくとも一種の官能性付加重合体の別量と配合する段階と、により、耐衝撃性改良剤として有用な共重合体組成物を製造する。好ましい付加重合体及びエラストマーは夫々カルバメート官能性スチレン-アクリロニトリル共重合体及び無水マレイン酸-グラフト化EPDMエラストマーである。

## 【特許請求の範囲】

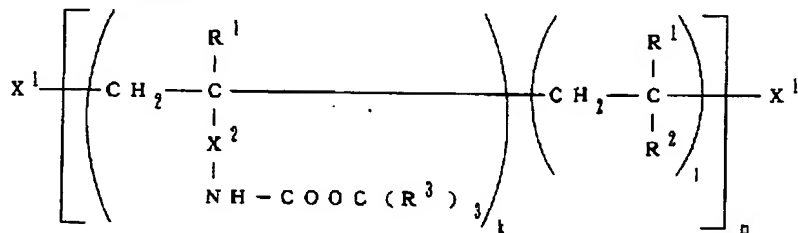
## 【請求項1】 つぎの工程：

(1) 少なくとも一種の官能性付加重合体を、反応性条件下で、それと反応性の少なくとも一種の官能性エラストマーの過剰量と配合してエラストマー予備配合物を形成し；そして(2) 該エラストマー予備配合物を、反応

\* 性条件下で、該官能性エラストマーと反応性の少なくとも一種の官能性付加重合体の別量と配合する；工程を含んでなる共重合体組成物の製造法。

## 【請求項2】 該付加重合体が式：

## 【化1】

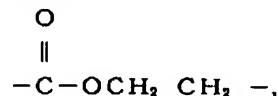


(1)

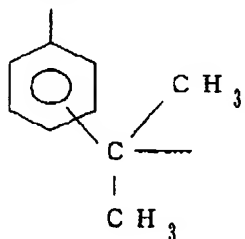
(式中、

各 $R^1$ は独立的に水素又は $C_{1-10}$ アルキル基、好ましくは水素又はメチル基であり；各 $R^2$ は独立的に1-20個の炭素原子を含むアリール又はアルカリール基；1-20個の炭素原子を含むエステル基、たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル及びブトキシカルボニル基のようなエステル基；1-20個の炭素原子を含むアルコキシ基；アセトキシ基；又はシアノ基であり；各 $R^3$ は独立的にアルキル、フェ

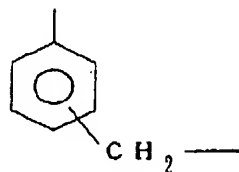
ニル又は置換フェニル基のような $C_{1-10}$ ハイドロカルビル基を被置すが、ただし少なくとも1個の $R^3$ はアルキル基であるものとし； $X^2$ は次式：



【化2】



又は



の基であり； $k$ は1ないし約1000の範囲の整数であり； $l$ は0又は1ないし約4000の整数であり；しかも $k$ 及び $l$ は単位ごとに独立に変動し得るものとし； $m$ は1ないし約100の整数でありかつ $l$ が1又はそれ以上の整数である場合にはカルバメート官能性単量体及び共単量体の交互配列の数を表わし；そして $X^1$ は連鎖停止基である)をもつカルバメート官能性重合体である請求項1記載の方法。

【請求項3】 該官能性エラストマーがエチレン、 $C_{3-10}$ モノオレフィン及びカルボン酸基を含む非共役ジエンの共重合体である請求項1記載の方法。

【請求項4】 該官能性付加重合体がスチレン-アクリロニトリル共重合体でありそして該官能性エラストマーが無水マレイン酸-グラフト化EPDMエラストマーである請求項1記載の方法。

【請求項5】 該官能性付加重合体がN- $\epsilon$ -ハイドロカルビルオキシカルボニル-2-アミノエチルアクリレート、[1-メチル-1-[3-(1-メチルエテニ

ル)フェニル]エチル]カルバミン酸の $\epsilon$ -アルキル又は $\epsilon$ -アラルキルエステル又はN- $\epsilon$ -ハイドロカルビルオキシカルボニル- $m$ ,  $p$ -ビニルベンジルアミンから誘導される構造単位を含有するスチレン-アクリロニトリル共重合体である請求項1記載の方法。

【請求項6】 配合処理が熔融配合処理である請求項1記載の方法。

40 【請求項7】 工程(1)における官能性エラストマー対官能性付加重合体の重量比が約2-10:1の範囲である請求項6記載の方法。

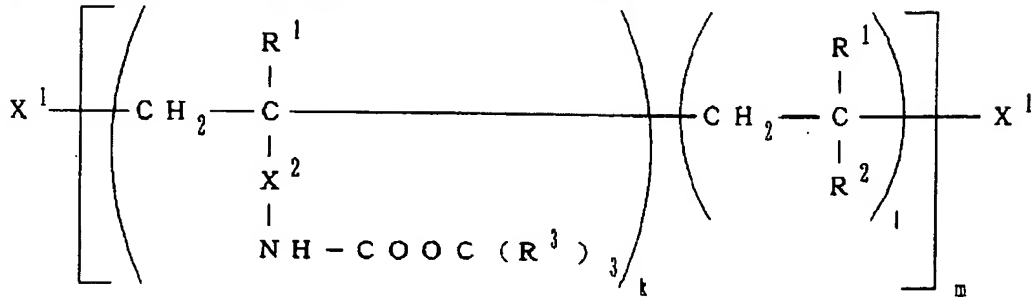
【請求項8】 工程(2)における別量の官能性付加重合体対予備配合物の重量比が約0.3-2.0:1の範囲である請求項6記載の方法。

【請求項9】 工程(2)において生成物中に約0.5-1.5:1の範囲の最終重量比を与える割合の官能性付加重合体を使用する請求項6記載の方法。

50 【請求項10】 吸蔵された付加重合体を含むエラストマー粒子を内部に分散させた付加重合体の連続相からな

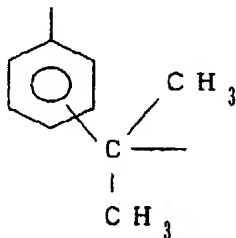
3

る組成物であって、該組成物が該エラストマー粒子と該吸着相及び該連続相中の付加重合体との間に共重合体が形成されることによって安定化されてなる請求項1の方

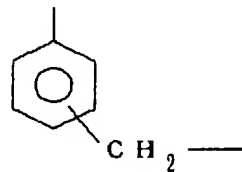


(式中、

各 $R^1$ は独立的に水素又は $C_{1-10}$ アルキル基、好ましくは水素又はメチル基であり；各 $R^2$ は独立的に1-20個の炭素原子を含むアリール又はアルカリール基；1-20個の炭素原子を含むエステル基、たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル及びブトキシカルボニル基のようなエステル基；1-20個の炭素原子を含むアルコキシ基；アセトキシ基；又はシアノ基であり；各 $R^3$ は独立的にアルキル、フェ



又は



の基であり； $k$ は1ないし約1000の範囲の整数であり； $l$ は0又は1ないし約4000の整数であり；しかも $k$ 及び $l$ は単位ごとに独立に変動し得るものとし； $m$ は1ないし約100の整数でありかつ $l$ が1又はそれ以上の整数である場合にはカルバメート官能性単量体及び共単量体の交互配列の数を表わし；そして $X^1$ は連鎖停止基である)をもつカルバメート官能性重合体である請求項10記載の組成物。

【請求項12】 該官能性エラストマーがエチレン、 $C_{2-10}$ モノオレフィン及びカルボン酸を含む非共役ジエンの共重合体である請求項10記載の組成物。

【請求項13】 該官能性付加重合体がスチレン-アクリロニトリル共重合体でありそして該官能性エラストマーが無水マレイン酸-グラフト化EPDMエラストマーである請求項10記載の組成物。

4

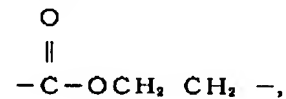
\* 法によって製造された共重合体組成物。

【請求項11】 該付加重合体が式：

【化3】

(1)

ニル又は置換フェニル基のような $C_{1-10}$ ハイドロカルビル基を表わすが、ただし少なくとも1個の $R^3$ はアルキル基であるものとし； $X^2$ は次式：



【化4】

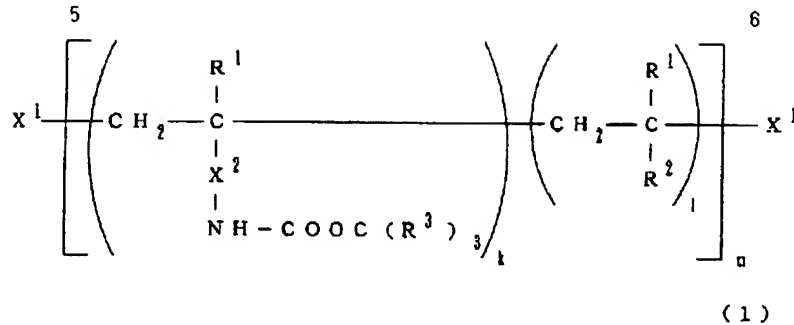
【請求項14】 該官能性付加重合体がN- $\alpha$ -ハイドロカルビルオキシカルボニル-2-アミノエチルアクリレート、[1-メチル-1-[3-(1-メチルエチニル)フェニル]エチル]カルバミン酸の $\alpha$ -アルキル又は $\alpha$ -アラルキルエステル又はN- $\alpha$ -ハイドロカルビルオキシカルボニル- $m$ ,  $p$ -ビニルベンジルアミンから誘導される構造単位を含有するスチレン-アクリロニトリル共重合体である請求項10記載の組成物。

【請求項15】 少なくとも一種の熱可塑性重合体及び耐衝撃性改善有効量の請求項10記載の共重合体組成物を含有してなる樹脂組成物。

【請求項16】 該熱可塑性重合体がスチレン-アクリロニトリル共重合体である請求項15記載の組成物。

【請求項17】 該付加重合体が式：

【化5】

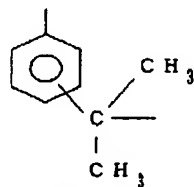


(式中、  
各R<sup>1</sup>は独立的に水素又はC<sub>1-10</sub>アルキル基、好ましくは水素又はメチル基であり；各R<sup>2</sup>は独立的に1-20個の炭素原子を含むアリール又はアルカリール基；1-20個の炭素原子を含むエステル基、たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル及びブトキシカルボニル基のようなエステル基；1-20個の炭素原子を含むアルコキシ基；アセトキシ基；又はシアノ基であり；各R<sup>3</sup>は独立的にアルキル、フェ

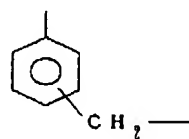
10 ニル又は置換フェニル基のようなC<sub>1-10</sub>ハイドロカルビル基を表わすが、たゞし少なくとも1個のR<sup>3</sup>はアルキル基であるものとし；X<sup>2</sup>は次式：



【化6】



又は



の基であり；kは1ないし約1000の範囲の整数であり；lは0又は1ないし約4000の整数であり；しかもk及びlは単位ごとに独立的に変動し得るものとし；mは1ないし約100の整数でありかつlが1又はそれ以上の整数である場合にはカルバメート官能性単量体及び共単量体の交互配列の数を表わし；そしてX<sup>1</sup>は連鎖停止基である）をもつカルバメート官能性重合体である請求項15記載の組成物。

【請求項18】 該官能性エラストマーがエチレン、C<sub>3-10</sub>モノオレフィン及びカルボン酸基を含む非共役ジエンの共重合体である請求項15記載の組成物。

【請求項19】 該官能性付加重合体がステレン-アクリロニトリル共重合体でありそして該官能性エラストマーが無水マレイン酸-グラフト化EPDMエラストマーである請求項15記載の組成物。

【請求項20】 該官能性付加重合体がN-tert-ハイドロカルビルオキシカルボニル-2-アミノエチルアクリレート、[1-メチル-1-[3-(1-メチルエチル)フェニル]エチル]カルバミン酸のtert-アルキル又はtert-アルキルエステル又はN-tert-ハイドロカルビルオキシカルボニル-m, p-ビニルベンジルアミンから誘導される構造単位を含有するステレン-アクリロニトリル共重合体である請求項15記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱可塑性組成物に関す

る。特に本発明は、広範囲の熱可塑性重合体用の耐衝撃性改良剤として使用し得る新規な物理的形態の共重合体組成物の製造に関するものである。

【0002】

30 【従来の技術】 熱可塑性重合体の衝撃強さを高めるために該重合体にエラストマー状の耐衝撃性改良剤を配合することは以前から知られている。かかる耐衝撃性改良剤を配合される重合体には種々のものがある。かかる重合体の例はオレフィン重合体、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ポリカーボネート及びポリフェニレンエーテルを包含する。

【0003】 種々の型のエラストマー状耐衝撃性改良剤がかかる重合体と組み合わせて使用されている。それらの種類は主として変性されるべき重合体の種類に関係する。たとえば、ステレン-アクリロニトリル共重合体

40 （以下、場合によっては“SAN共重合体”という）はしばしばエチレン、C<sub>3-10</sub>モノオレフィン及び非共役ジエンのエラストマー状共重合体で変性される。多くの場合、C<sub>3-10</sub>モノオレフィンプロピレンであり、そしてこれらのエラストマーは“EPDMエラストマー”と呼ばれている。ポリカーボネート用の適当な耐衝撃性改良剤はステレン-アルキル（メタ）アクリレート共重合体を包含する。ポリフェニレンエーテル用にはステレンとブタジエン又はイソプレンのような共役ジエンとのブロック共重合体を、耐衝撃性ポリステレン-吸蔵されたポリステレンを含有するポリブタジエン粒子を分散状態

で含むポリスチレンの連続相からなる一と同等に使用し得る。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、官能性(functionalized)重合体配合物は常態では非相溶性の重合体から相溶化された物質を製造する経路を与えるという理由でますます重要になってきている。たとえば、ポリフェニレンエーテルは、ポリアミド及び線状ポリエステルとは後者がきわめて少量で存在する場合でなければ非相溶性であるが、ポリアミドのアミン又はカルボキシ末端基あるいはポリエステルのカルボキシ末端基と反応性である官能基を含有するポリフェニレンエーテルはそれらと共重合体を形成しそして該共重合体はポリフェニレンエーテルとポリアミド又はポリエステルとの配合物における相溶化剤として有効である。

【0005】同様に、本出願人自身の米国特許出願第08/033,208号には、カルバメート官能性SAN共重合体の製造法及びかかる共重合体は加熱に際し二酸化炭素及びオレフィンを放出してアミン官能性共重合体を形成することが記載されている。該アミン官能性共重合体は酸一又は酸誘導体官能性EPDMエラストマーと反応してステレン、アクリロニトリル及びEPDMのきわめて高い相溶性を示す共重合体を形成することができ、かかる共重合体はSAN共重合体用の耐衝撃性改良剤として有用である。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、官能性付加重合体及び官能性エラストマーの高い相溶性を示す配合物であって、吸蔵された(occluded)付加重合体を実質的割合で含むエラストマー粒子を分散状態で含有する形態の配合物の製造法の発見に基づくものである。さらに本発明は、かかる配合物が一般的に熱可塑性重合体に対する耐衝撃性改良剤として著しく有効であるとの知見に基づくものである。かかる用途に使用する場合、これらの配合物はしばしば該熱可塑性重合体に対してエラストマー相中に吸蔵された付加重合体をもたない耐衝撃性改良剤よりも実質的に高い衝撃強さを付与する。

#### 【0007】本発明の一形態によれば、つぎの工程：

(1) 少なくとも一種の官能性付加重合体を、反応性条件下で、それと反応性の少なくとも一種の官能性エラストマーの過剰量と配合してエラストマー予備配合物を形成し；そして(2) 該エラストマー予備配合物を、反応性条件下で、該官能性エラストマーと反応性の少なくとも一種の官能性付加重合体の別量と配合する；工程を含んでなる共重合体組成物の製造法が提供される。

#### 【0008】

【実施例】本発明において官能性を付与されて使用し得るエラストマーはブタジエン、イソプレン及びクロロブレンのような共役ジエンから誘導される単位を含有する共重合体を包含する。さらに、たとえばアルキル(メタ)アクリレートのような不飽和カルボン酸のエステル、たとえばステレンのようなアルケニル芳香族化合物、及びたとえばエチレン及びC<sub>3</sub>-モノオレフィン、たとえばプロピレンのようなオレフィンを包含する他の単量体から誘導される単位も存在し得る。これらと組み合わせて、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,4-ヘキサジエン及びジシクロペンタジエンのような非共役ジエンを使用し得る。EPDMエラストマー、特に約0℃より低い、好ましくは約-20℃より低いガラス転移温度をもつEPDMエラストマーが特に適当である。

10

20

30

40

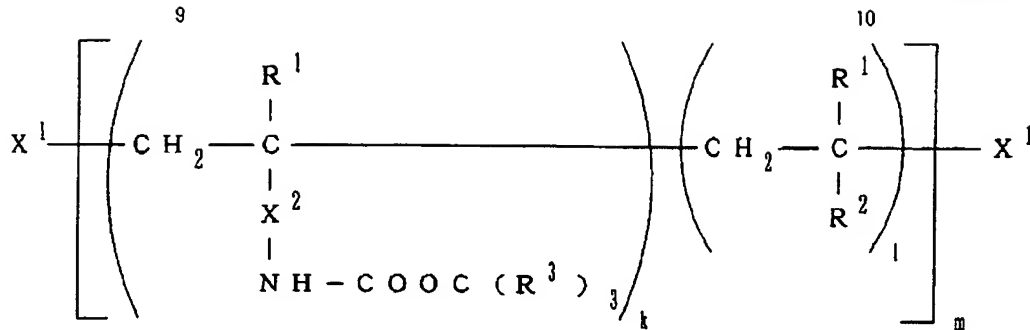
【0009】本発明に従って使用される官能性付加重合体は広範囲の単量体から誘導され得る。かかる単量体はアリルアルコール及び酢酸ビニルのような不飽和アルコール及びそのエステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、無水マレイン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド及びアクリロニトリルのような不飽和酸及びそれらの官能性誘導体；ステレンのようなビニル環式化合物；メチルビニルエーテルのような不飽和エーテル；メチルビニルケトンのような不飽和ケトン；エチレン及びプロピレンのような不飽和脂肪族炭化水素；及び塩化ビニル及び塩化ビニリデンのような不飽和アルキルハライドを包含する。SAN共重合体がしばしば好ましい。

【0010】付加重合体及びエラストマーはともに本発明における使用のためには官能性を付与されなければならない。エラストマーは一般に、共重合された又はグラフト化された酸性基、好ましくはカルボン酸基又はそれらの官能性誘導体を含有する。これらは、たとえば付加重合体上の酸一反応性の官能基と反応し得るアクリル酸、メタクリル酸又は無水マレイン酸から誘導されるカルボン酸基又はその官能性誘導体である。多くの場合、好ましい官能性エラストマーは無水マレイン酸をグラフト化したEPDMエラストマーである。しかしながら、エラストマー上の官能基については酸一反応性であること及び付加重合体上の官能基については酸性であることも本発明の意図するところである。付加重合体上の酸一反応性基は典型的にはアミン基又は好ましくは保護アミン基(たとえばカルバメート基)である。

【0011】本発明の方法において使用し得るカルバメート官能性付加重合体及び共重合体としては、式：

#### 【0012】

【化7】



(1)

【0013】(式中、各R<sup>1</sup>は独立に水素又はC<sub>1-10</sub>アルキル基、好ましくは水素又はメチル基であり；各R<sup>2</sup>は独立に1-20個の炭素原子を含むアリール又はアルカリール基；1-20個の炭素原子を含むエステル基、たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル及びブトキシカルボニル基のようなエステル基；1-20個の炭素原子を含むアルコキシ基；アセトキシ基；又はシアノ基であり；各R<sup>3</sup>は独立にアルキル、フェニル又は置換フェニル基のよう

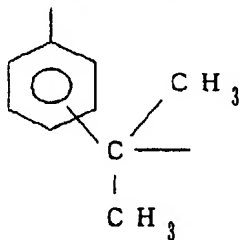
なC<sub>1-10</sub>ハイドロカルビル基を表わすが、ただし少なくとも1個のR<sup>3</sup>はアルキル基であるものとし；X<sup>2</sup>は次式：



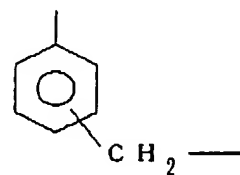
【0014】

【化8】

20



又は



【0015】の基であり；kは1ないし約1000の範囲の整数であり；lは0又は1ないし約4000の整数であり；しかもk及びlは単位ごとに独立に変動し得るものとし；mは1ないし約100の整数でありかつlが1又はそれ以上の整数である場合にはカルバメート官能性単量体及び共単量体の交互配列の数を表わし；そしてX<sup>1</sup>は水素、アルキル、アルコキシ、アリール、アシロキシ、又はアルキルチオ基のような連鎖停止基である)をもつものが挙げられる。

【0016】より好ましくは、lは1又はそれ以上の整数であり、そして付加重合体はR<sup>2</sup>がアリール、アルカリール及び／又はシアノ基である共重合体である。さらに好ましくは、R<sup>2</sup>はフェニル又はシアノ基であり、そしてそのk二価単位はN-*tert*-ハイドロカルビルオキシカルボニル-2-アミノエチルアクリレート、

[1-メチル-1-[3-(1-メチルエテニル)フェニル]エチル]カルバミン酸の*tert*-アルキル又は*tert*-アラルキルエステル、又はN-*tert*-ハイドロカルビルオキシカルボニル-*m*, *p*-ビニルベンジルアミンから誘導される。もっとも好ましくは、k二価単位はN-*tert*-ブトキシカルボニル-2-アミノエチルアクリレート、

[1-メチル-1-[3-(1-メチルエテニル)フェ

ニル]エチル]カルバミン酸の1, 1-ジメチルエチルエステル、又はN-*tert*-ブトキシカルボニル-*m*, *p*-ビニルベンジルアミンから誘導される。

【0017】付加重合体及び共重合体の製造に適するカルバメート官能性ビニル単量体は種々の方法で製造し得る。これらはイソシアナート置換ビニル単量体と第3級1ルコールとの反応、アミン-置換ビニル単量体とジ(1-アルキルジカーボネート)との反応によるカルバメートの形成及びアミノアルカノールとジ(1-アルキルジカーボネート)との反応による中間体の製造及びそれに続く塩化(メタ)アクリロイルとの反応によって説明される。好ましいカルバメート官能性ビニル単量体はN-*tert*-アルコキシカルボニル-2-アミノエチルアクリレート、[1-メチル-1-[3-(1-メチルエテニル)フェニル]エチル]カルバミン酸の*tert*-アルキル又は*tert*-アラルキルエステル及びN-*tert*-ハイドロカルビルオキシカルボニル-*m*, *p*-ビニルベンジルアミンを包含する。

【0018】官能性付加重合体及びエラストマー中の官能性構造単位の割合は、通常各重合体の少なくとも約0.5モル%、好ましくは約0.5-5.0モル%である。

50 本発明の方法に有用なカルバメート官能性付加重合体

の製造をつぎの実施例によって例証する。

**実施例1:** 2-アミノエタノール (183 g; 3.00モル) 及びテトラヒドロフラン (THF, 1リットル) を含んでなる溶液及びジ-*t*-ブチルジカーボネート (652 g; 2.98モル) 及びTHF (1リットル) を含んでなる第二の溶液を室温でかつ等速度 (約5.6 ml/分) でTHF (2リットル) を含有する容量5リットルの三つ首フラスコ中にポンプ送入した。3時間にわたってガスの発生が認められ、そして温度は24℃から64℃まで上昇した。ついで、この反応混合物を回転式蒸発器上で濃縮しそして150ミリトルで1時間真空乾燥した。淡黄色油状物が得られた。同定の目的で、この油状物の試料を230-400メッシュのシリカ上でヘキサン対ジエチルエーテルの5:1溶液を用いるフラッシュクロマトグラフィーによって精製した。この精製油は、<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>C核磁気共鳴 (NMR) スペクトル分析により、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-アミノエタノールとして同定された。

【0019】粗製N-*t*-ブトキシカルボニル-2-アミノエタノール (633 g) をTHF (1リットル) で希釈した。同様に、塩化アクリロイル (315 g; 3.48モル) を1リットル溶液を形成するに足るTHFに添加した。これら二つの溶液をTHF (1.5リットル) 及びピリジン (275 g; 3.48モル) を含有する容量5リットルの三つ首フラスコ中に等速度で2.5時間がたってポンプ送入した。この反応混合物は2.5時間にわたって発熱し、ついで冷却し、回転式蒸発器上で濃縮した。得られた粗製の黄色結晶状物質を5:1比のヘキサン及びジエチルエーテルの溶液を用いて0℃で再結晶化によって精製して白色結晶状固体 (融点: 54-56℃) を得た。230-400メッシュのシリカ及びヘキサン対ジエチルエーテルの10:1溶液を用いるフラッシュクロマトグラフィーによって精製して同様に<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>C-NMRスペクトル分析によって示されるごとく、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-アミノエチルアクリレートを得た。

【0020】冷却器、機械的攪拌機及び温度計を備えた容量5リットルの三つ首底フラスコにステレン (800 ml; 6.93モル)、アクリロニトリル (300 ml; 4.56モル)、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-アミノエチルアクリレート (24.9 g; 115ミリモル)、AIBN (3.83 g; 23.3ミリモル)、及びメチルエチルケトン (1.5リットル) を装入した。この混合物を窒素で5分間バージし、ついで70℃で24時間攪拌した。得られる粘稠溶液を冷却し、そしてメタノール中に機械的攪拌下で沈殿させた。重合体を濾過によって単離し、メタノールで洗浄し、そして真空炉中で60℃で48時間乾燥した。赤外線スペクトル分析及び<sup>13</sup>C-NMRスペクトル分析によって示されるごとく、カルバメート官能性付加重合体 (795 g)

を80%の単離収率で得た。

【0021】該共重合体を230℃で押出処理して<sup>13</sup>C-NMRスペクトルに $\alpha$ -ブチル基の共鳴をもはや発現しない物質を得た。また、赤外スペクトル中のカルバメートカルボニルのピークは本質的に消失した。熱重量分析/質量スペクトル分析によって確認されたこれらの観察結果は、高温ではカルバメート官能基は分解して、おそらくはイソブチレン及び二酸化炭素を放出し、そして重合体中に脱保護されたアミン官能基が残留することを実証している。

【0022】**実施例2:** 蒸留水 (1000 g)、硫酸第一鉄・7水和物 (50 mg; 0.179ミリモル)、及び硫酸 (2滴; pH.....=3.5-4.5) を容量3リットルの套管付き反応フラスコに装入した。ステレン (98%; 763.6 g; 7.33モル)、 $\alpha$ -ドデシルメルカプタン (3.94 g; 19.5ミリモル) 及び前記実施例1で製造されたN-*t*-ブトキシカルボニル-2-アミノエチルアクリレート (26.1 g; 121ミリモル) を混合することによってステレン溶液を製造した。このステレン溶液 (746.2 g)、アクリロニトリル (4.55モル; 241.4 g)、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート (全水溶液120.0 g中8 g; ポンプ送入速度5.0 g/10分)、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート (全水溶液630 g中3.0 g; ポンプ送入速度16 g/10分)、及び $\alpha$ -ブチルヒドロペルオキシド (90%; 69.9ミリモル; 全水溶液120.0 g中10.0 g; ポンプ送入速度5.0 g/10分) を別個の供給導管を通じて150分かついて添加した。この反応フラスコ内部の温度は150分の反応時間の間に15℃から45℃まで上昇した。380 nmの粒度 (ニコンプ (Nicoomp) 370光散乱によって、 $D_w = 564$  nm,  $D_n = 379$  nm) をもつラテックス重合体が生成した。

【0023】ついで、この反応器の内容物を塩化カルシウム (30 g) 及び蒸留水 (2000リットル) を含有するステンレス鋼製ビーカー中に注入した。得られる凝塊を遠心分離によって濾過しそして真空炉中で60℃で48時間乾燥した。この乾燥物質を重合体粉砕機を用いて粉末に粉砕しそして真空炉中で40℃で10時間再乾燥してカルバメート官能性付加重合体を得た。ブトキシカルバメート官能基が重合条件に耐えて残存したことはキャストフィルムについてのフーリエ変換赤外 (FTIR) 分光法によって及び<sup>13</sup>C-NMRスペクトル分析によって確認された。

【0024】**実施例3:** 機械的攪拌機、冷却器、及び窒素導入管を備えた容量1.0リットルの三つ首底フラスコ中に $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル- $\alpha$ -イソプロペニルベンジルイソシアナト (1083 g; 5.38モル)、ヘキサン (6リットル)、及び $\alpha$ -ブチルアルコール (398.8 g; 5.38モル) を装入した。この混合物を室温で

攪拌しながら、カリウム *t*-ブトキシド (18.0 g; 160ミリモル) を少量ずつ添加した。反応温度はこの添加中に50℃まで上昇した。反応は1時間以内に完結した。この反応混合物を水 (5リットル) で洗浄し、その後有機物を水性層から分離した。これらの有機物を硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、そして蒸発処理して黄褐色の半固体を得た。ヘキサンから再結晶すると、<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>C-NMRスペクトル分析によって示されるごとく、実質的に純粋な [1-メチル-1- (3-1-メチルエチニル) フェニル] エチルカルバミン酸の1, 1-ジメチルエチルエステル (1193 g; 単離収率81%) が得られた。

【0025】機械的攪拌機、冷却器、及び温度プローブを備えた容量5リットルのフラスコに水2800ml及びポリビニルピロリドン (PVP; 2.30g) を装入した。この溶液を攪拌しつつ、スチレン (746ml; 6.51モル)、アクリロニトリル (370ml; 7.18モル)、*t*-ドデシルメルカプタン (4.18g; 20.7ミリモル)、AIBN (1.30g; 7.92ミリモル)、及び [1-メチル-1- (3- (1-メチルエチニル) フェニル) エチル] カルバミン酸の1, 1-ジメチルエチルエステル (37.18g; 0.135モル) を添加した。この混合物を激しく (500rpm) 攪拌しつつ73℃に加熱した。5時間後、反応混合物を攪拌を続けながら室温まで冷却した。生ずる懸濁物を遠心分離によって濾過し、そして固形物をメタノールで十分に洗浄した。得られるビーズを真空炉中で60℃で24時間乾燥してカルバメート官能性付加重合体 (947g; 収率86%) を得た。FTIRスペクトル分析によってカルバメート官能基の存在を確認した。

【0026】実施例4: 容量1リットルの丸底フラスコに塩化ビニルベンジル (100g; 655ミリモル)、ジメチルホルムアミド (500ml)、及びナトリウムアジド (42.6g; 655ミリモル) を装入した。この混合物を室温で24時間攪拌した。ジエチルエーテル (500ml) を添加しそして混合物を水 (300ml) で抽出した。この有機層を水 (300ml) で再抽出した。水性層を合併してエーテル (500ml) で抽出した。有機層を合併し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過しそして蒸発処理してビニルベンジルアジドと同定された淡黄色油状物 (105g; 収率: 約100%) を得た。

【0027】機械的攪拌機、冷却器、及び添加漏斗を備えた容量5リットルの三つ首丸底フラスコに、水素化リチウムアルミニウム (28.6g; 754ミリモル) 及びエーテル (2400ml) を装入した。この混合物を室温で攪拌しながら、エーテル (300ml) 中のビニルベンジルアジド (79.2g; 498ミリモル) の溶液を滴下した。僅かな誘導期間の後、穏やかな還流を保持した。反応は薄層クロマトグラフィー (エーテル:ヘ

キサン=1:1) によってモニターした。反応は約4時間後に終了した。水 (150ml) を注意深く添加し、ついで1M水酸化ナトリウム (300ml) を添加した。この混合物を分離しそして水性層をエーテル (500ml) で2回抽出した。合併した有機層は硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、そして蒸発処理して *m*-及び *p*-ビニルベンジルアミンの混合物と同定された淡黄色油状物 (46.2g; 収率: 70%) を得た。

【0028】THF (200ml) 中のビニルベンジルアミン混合物 (46.2g; 347ミリモル) の溶液及びTHF (200ml) 中のジ-*t*-ブチルジカーボネート (75.7g; 347ミリモル) の第二の溶液をTHF (400ml) を含有する容量5リットルの三つ首フラスコ中に室温で等速度 (約1.0ml/分) でポンプ送入了。ガスの発生が3時間に亘って認められた。反応混合物を回転式蒸発器上で濃縮し、ついで150ミリリットルで1時間真空乾燥した。得られる粘稠物質をシリカ (230-400メッシュ) 上でヘキサンを溶離剤としてカラムクロマトグラフィー処理して *N*-*t*-ブトキシカルボニル-*m*-, *p*-ビニル-ベンジルアミンと同定された淡黄色油状物 (62.7g; 単離収率: 77%) を得た。

【0029】冷却器、機械的攪拌機、及び温度計を備えた容量5リットルの三つ首丸底フラスコにスチレン (800ml; 6.98モル) アクリロニトリル (300ml; 4.56モル)、前述のごとく製造した *N*-*t*-ブトキシカルボニル-*m*-, *p*-ビニルベンジルアミン (26.92g; 115ミリモル)、AIBN (3.83g; 23.3ミリモル)、及びメチルエチルケトン (MEK; 1.5リットル) を添加した。この混合物を窒素で5分間バージし、ついで70℃で24時間攪拌した。得られる粘稠な溶液を冷却しそして機械的に攪拌しながらメタノール中に沈殿させた。得られるカルバメート官能性付加重合体 (<sup>13</sup>C-NMR及びFTIRスペクトル分析によって確認された) を濾過によって単離し、メタノールで洗浄しそして真空炉中で60℃で48時間乾燥した (761g; 単離収率: 76%)。

【0030】本発明の方法の第一工程、すなわち工程 (1) においては、官能性付加重合体を反応条件下で官能性エラストマーの過剰量と配合する。典型的には、この工程における官能性エラストマー対官能性付加重合体の重量比は約2-10:1の範囲である。配合は配合温度が官能性付加重合体と官能性エラストマーとの反応を促進するに十分高いという条件で溶液状態又は熔融状態で行い得る。典型的には約170-350℃の範囲、好ましくは約200-260℃の範囲の温度における熔融配合が一般に好ましい。典型的な熔融配合技術はヘリコン (Helicone) 反応器又はブラベンダー (Brabender) 熔融ミキサー中におけるバッチ反応及び一軸又は二軸スクリュウ押出機を通じての連続的押



出を包含する。

【0031】配合処理操作の間、カルバメート基が存在する場合、それらは熱分解を受けて第3級オレフィン及び二酸化炭素の除去を伴ってアミン-置換付加重合体を与える。該重合体はついで官能性エラストマーと反応して共重合体分子を形成し、これがエラストマー連続相中に該付加重合体の相溶化された小粒子を含んでなる高い相溶性を示すエラストマー状予備配合物の形成を促進する。他の型で官能性された付加重合体及びエラストマーの場合には、対応する(parallel)反応が生起する。

【0032】第二工程、すなわち工程(2)においては、該予備配合物を該官能性エラストマーと反応性の少なくとも一種の官能性付加重合体の別量と配合する。この工程で使用される付加重合体は通常工程(1)において使用されたものと同一の付加重合体であるが、別の官能性付加重合体を使用することも本発明の範囲内である。

【0033】工程(2)における配合条件は工程(1)における配合条件と同一又は類似のものであり得る。好ましくは、第二の押出処理が行われる。しかしながら、予備配合物の製造に使用されたものと同一の押出機の下流に位置する入口に官能性付加重合体の追加部分を導入することも本発明の範囲内である。工程(2)における別量の官能性付加重合体対予備配合物の重量比は一般に約0.3-2.0:1である。好ましくは、生成物中に約0.5-1.5:1の範囲、より好ましくは約1:1の最終重量比を与えるような割合の官能性付加重合体が使用される。

【0034】第二の配合工程は転相を惹起し、それによって新たに添加された付加重合体が連続相になることが認められた。予備配合物中のエラストマー粒子は分散相となり、それは工程(1)において導入された付加重合体の吸蔵された粒子を含有する。この複合体構造は透過型電子顕微鏡測定によって確認された。別量の共重合体の生成も生じ、その結果もまた高度に相溶性の組成物を与える。

【0035】したがって、本発明の別の形態は、吸蔵された付加重合体を含むエラストマー粒子を内部に分散させた付加重合体の連続相からなる組成物であって、該組成物が該エラストマー粒子と該吸蔵相及び該連続相中の付加重合体との間に共重合体が形成されることによって安定化されてなる、前述の方法によって製造された共重合体組成物にある。

【0036】本発明の共重合体組成物はSANのような熱可塑性共重合体用の耐衝撃性改良剤として有用である。したがって、本発明の別の形態は少なくとも一種の熱可塑性重合体及び耐衝撃性改良有効量の該共重合体組成物を含有してなる樹脂組成物である。該熱可塑性重合体は典型的には前記したごとく使用されるものと同様の

官能性を付与されていない付加重合体である。

【0037】たとえば、該共重合体組成物は熱可塑性重合体と乾式混合することができ、そして得られる混合物は約170-290℃の範囲の温度で押出すことにより本発明の樹脂組成物を形成し得る。典型的には、該樹脂組成物中の該共重合体組成物の割合は約10-70重量%、好ましくは約30-50重量%である。この様式でSAN中に本発明のSAN-EPDM共重合体組成物を配合すると、対応する単純な配合物と比較した場合又は吸蔵されたSANをもたないSAN-EPDM共重合体を含有する配合物と比較した場合に、改良された物理的性質をもつポリ(アタカロニトリル-EPDM-ステレン)(AES)配合物が得られる。

【0038】つぎに本発明を実施例によって例証する。特に示さない限り、すべての部及びパーセントは重量による。

実施例5-6: 使用したEPDM物質は、低密度ポリエチレン10%及び商標名“エプシン(Epsyn) 801”として販売されているエチレン単位71%、プロピレン単位24.5%及び5-エチリデン-2-ノルボルネン単位4.5%の共重合体90%であった。その1000gを微粉砕無水マレイン酸(20g)及びジクミルペルオキシド(1g)と30分間混転配合した。この混合物を400rpmにセットされたウェルディング・エンジニアーズ(Welding Engineers)の20mm二軸スクリュー押出機上で120-205℃の範囲の温度で押出した。材料供給速度は9アンペアのトルクの読みを与える最大処理量を達成するように次第に増加させた。この押出体を水浴中で冷却しそしてペレットに切断した。これらのペレットを真空炉中で60℃で24時間乾燥した。検量曲線を形成するために無水コハク酸/EPDM混合物を使用するFTIRスペクトル分析による分析は無水マレイン酸の半量が押出体中に存在したことを示した。EPDM-MAを熱トルエンからメタノール中に多段沈殿させ、ついでFTIR分析した結果、無水マレイン酸の95%以上がEPDMに化学的に結合されたことが判明した。

【0039】実施例1及び3のカルバメート官能性付加重合体の各20部を無水マレイン酸-グラフト化EPDMゴム80部と混転配合しそして232℃で押出した。得られる予備配合物押出体を水浴中で冷却し、ペレットに形成しそして乾燥した。各予備配合物62.5部及び対応するカルバメート官能性付加重合体37.5部から別の配合物を製造しそして同様の方法で押出した。

【0040】これらの生成物を透過型電子顕微鏡分析によって試験した。これらはSAN連続相とその中に分散されたEPDMドメイン(domains)を有し、該EPDMドメインはさらに実質的割合の吸蔵されたSANを含有してなる構造をもつことが認められた。

実施例7-8：スチレン単位72%及びアクリロニトリル単位28%を含む商業的に入手し得るSAN50部及び耐衝撃性改良剤としての実施例5-6の共重合体50部の混合物を実施例5の押出条件下で押出した。かく押

耐衝撃性		ノッチ付きアイゾット	
実施例	改良剤	衝撃強さ, ジュール/m	伸び, %
7	5	529	19.0
8	6	384	18.4
対照例	対照例	176	16.5

実施例7と対照例との比較から、本発明の組成物は、耐衝撃性改良剤を単一の配合操作によって製造した組成物よりも実質的に高い衝撃強さをもつことが明らかに認められる。伸びの数値はほぼ匹敵し得るが、本発明の組成物の方がやや高い値を示す。

【0042】上記を要約すれば、本発明においては、耐衝撃性改良剤として有用な共重合体組成物は少なくとも一種の官能性付加重合体を、反応性条件下で、それと反応性の少なくとも一種の官能性エラストマーの過剰量と配合して予備配合物を形成し、その後に該予備配合物を、反応性条件下で、少なくとも一種の官能性付加重合

\* 出された配合物の組成及び物理的性質を、配合処理を単一工程で行った以外は実施例5の生成物と同様の耐衝撃性改良剤を使用した対照例と比較して、次表に示す。

\* 【0041】

10 ※ 体の別量と配合することによって製造される。好ましい付加重合体及びエラストマーはそれぞれカルバメート官能性スチレン-アクリロニトリル共重合体及び無水マレイン酸-グラフト化EPDMエラストマーである。該二段階配合処理操作の生成物は付加重合体連続相及びその中に分散されたエラストマー粒子を含有し、しかも該エラストマー粒子が吸蔵された付加重合体を含有してなる組成物である。該組成物は該エラストマー粒子及び該付加重合体間に共重合体が形成されることによって安定化される。

※ 20

フロントページの続き

(72)発明者 グレゴリー・ジェームス・スタッダード  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、フィルモア・アベニュー、591番